

## Pilas de combustible de una sola cámara, basadas en electrolitos de ceria dopada con gadolinia y operadas con metano y propano

M. MORALES<sup>1,2</sup>, J. J. ROA<sup>1</sup>, X. G. CAPDEVILA<sup>1</sup>, M. SEGARRA<sup>1</sup>, S. PIÑOL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> DIOPMA, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de Barcelona (IN<sup>2</sup>UB). Facultad de Química Universidad de Barcelona, Martí i Franqués 1, Barcelona 08028.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, ICMA-B-CSIC. Campus de la UAB Bellaterra, Barcelona (08193)

La principal ventaja de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) de una sola cámara, frente a las bicamerales convencionales, es que permiten simplificar el diseño del dispositivo y operar con mezclas de hidrocarburos (metano, propano...) y aire, sin necesidad de separar ambos gases, por medio del uso de electrodos selectivos a la oxidación del combustible y reducción del oxidante. En el presente trabajo, se han fabricado monopilas soportadas sobre electrolitos de ceria dopada con gadolinia (GDC), de 200  $\mu\text{m}$  de espesor, usando Ni-GDC como ánodo y LSC( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ )-GDC- $\text{Ag}_2\text{O}$  como cátodo. Las propiedades eléctricas de la celda se determinaron en un reactor de una sola cámara, usando mezclas de metano + aire y propano + aire. Se investigó la influencia de la temperatura, de las presiones parciales del combustible y oxígeno, y de la velocidad de flujo total sobre el rendimiento de las pilas preparadas. Así, la densidad de potencia se incrementó fuertemente con el aumento de la temperatura, la velocidad de flujo total y la composición de hidrocarburo. Una vez se optimizaron los parámetros operacionales, la celda presentó unas densidades de potencia máximas de 70 y 320  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , operando con propano a 600°C y con metano a 795°C, respectivamente.

*Palabras clave:* SOFC, monocámara, ceria dopada con gadolinia (GDC), metano, propano.

### Singler-chamber SOFCs based on gadolinia doped ceria operated on methane and propane

The main advantages of single-chamber solid oxide fuel cells (SOFCs) respect to dual-chamber SOFCs, are to simplify the device design and to operate in mixtures of hydrocarbon (methane, propane...) and air, with no separation between fuel and oxidant. However, this design requires the use of selective electrodes for the fuel oxidation and the oxidant reduction. In this work, electrolyte-supported SOFCs were fabricated using gadolinia doped ceria (GDC) as the electrolyte, Ni + GDC as the anode and LSC( $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ )-GDC- $\text{Ag}_2\text{O}$  as the cathode. The electrical properties of the cell were determined in mixtures of methane + air and propane + air. The influence of temperature, gas composition and total flow rate on the fuel cell performance was investigated. As a result, the power density was strongly increased with increasing temperature, total flow rate and hydrocarbon composition. Under optimized gas compositions and total flow conditions, power densities of 70 and 320  $\text{mW}/\text{cm}^2$  operating on propane at a temperature of 600°C and methane (795°C) were obtained, respectively.

*Keywords:* SOFC, single-chamber, gadolinia doped ceria (GDC), methane, propane.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de óxido sólido SOFCs ("solid oxide fuel cells") son dispositivos electroquímicos que transforman directamente la energía química, contenida en un combustible, en energía eléctrica con elevada eficiencia (1,2). Generalmente, el combustible y el oxidante de las SOFCs se encuentran en cámaras separadas entre sí, mediante un electrolito y un material sellante, los cuales son impermeables a ambos gases para evitar fugas, así como la pérdida de rendimiento. Sin embargo, desde hace un par de décadas se ha propuesto una configuración denominada celdas de combustible de óxido sólido de una sola cámara (SC-SOFCs, "single-chamber solid oxide fuel cells") (3,4). En este tipo de configuración unicameral, las celdas operan con mezclas de aire e hidrocarburos. La principal ventaja de este diseño es que al no separarse los gases, no se requieren separadores ni sellantes de cámara, con lo que se simplifica considerablemente la celda y la preparación de apilamientos, reduciendo su

volumen, peso y coste (5,6). Otra ventaja es que debido al calor desprendido por la oxidación exotérmica del hidrocarburo en el ánodo de la celda, la temperatura de la pila es más alta que la del horno que contiene el dispositivo, lo que se puede aprovechar para mantener las condiciones operacionales de la pila (7,8). Sin embargo, este diseño puede presentar como principal inconveniente unas eficiencias sensiblemente inferiores respecto a las celdas de dos cámaras, debido a una incompleta utilización del combustible de entrada y a la presencia de reacciones parásitas de oxidación no electroquímica del hidrocarburo, que no generan electricidad. Estas últimas resultan de la oxidación total (combustión química directa) de una fracción del combustible en el ánodo, en el cátodo y en la atmósfera del reactor (9,10).

A diferencia de las pilas tradicionales, la responsable de que se genere el potencial de circuito abierto (OCV) no es la diferencia de presiones parciales de  $\text{O}_2$  entre las dos cámaras,

sino la selectividad hacia la oxidación del combustible y la reducción del oxidante. Por esta razón, las celdas de una cámara emplean catalizadores selectivos a las reacciones de cada electrodo: la reducción del oxígeno en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. En este último caso, se aprovecha el  $O_2$  presente para producir la oxidación parcial del combustible. Para el  $CH_4$  y  $C_3H_8$  esta reacción es:



Una vez producidas las mismas, los iones  $O^{2-}$  provenientes del electrolito, reaccionan con el  $H_2$  y el  $CO$  para dar  $H_2O$  y  $CO_2$ , respectivamente:



El interés de las celdas de una cámara se debe a que la oxidación parcial de los hidrocarburos, utilizando el  $O_2$  del aire, es exotérmica y puede producirse a temperaturas intermedias o bajas. Por tanto, en principio, es posible reducir la temperatura de operación de las SOFCs respecto a las celdas de dos cámaras que operan con los electrodos separados. Ello se debe a que, en las bicamerales, el reformado interno generalmente tiene lugar a partir de metano y vapor de agua de manera que éste solo puede lograrse a elevadas temperaturas (superiores a  $800^\circ\text{C}$ ) aportando calor, puesto que esta reacción es de carácter endotérmico (11).

En estudios previos, se reportó el comportamiento de una SC-SOFC soportada sobre el ánodo (Ni-GDC), con capas de  $\sim 20 \mu\text{m}$  de GDC (ceria dopada con gadolinia) como electrolito y LSC como cátodo, operada con propano a temperaturas

relativamente bajas ( $< 600^\circ\text{C}$ ) (12,13). El uso de electrolitos basados en la ceria dopada con una tierra rara permite trabajar a las SOFCs a temperaturas relativamente bajas e intermedias, ya que presentan una conductividad iónica más elevada que el electrolito tradicionalmente utilizado, YSZ (circona estabilizada con itria), entre  $400$  y  $700^\circ\text{C}$  (14,15). En dicho trabajo, se observó que tanto el voltaje de circuito abierto como la densidad de potencia disminuían a partir de una determinada temperatura ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ), lo cual se atribuyó principalmente a la oxidación del propano en el cátodo y en menor medida a la conductividad electrónica del electrolito. Comparado con el propano, el metano es una molécula más estable termodinámicamente, lo cual indica que las SC-SOFCs operadas con metano requieren de una mayor temperatura de operación que aquellas que operan con propano u otro hidrocarburo con mayor número de carbonos. Desde un punto de vista de rendimiento, una mayor temperatura de operación presenta como ventajas: un aumento de la conductividad iónica del electrolito, una mayor actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno en el cátodo, así como un incremento de la cantidad de hidrocarburo reaccionado en el ánodo, sin una pérdida importante del voltaje por el incremento de la conductividad electrónica del electrolito y por el aumento de la velocidad de oxidación del hidrocarburo en el cátodo.

En este trabajo, se ha estudiado el efecto de los diversos parámetros operacionales sobre las propiedades eléctricas de una SOFC soportada sobre el electrolito operando con metano en configuración de una sola cámara. Dichos resultados se han comparado con los obtenidos cuando la misma pila ha trabajado con propano. Por otra parte, se ha investigado la actividad catalítica de los electrodos de la pila hacia la oxidación de ambos hidrocarburos, con el fin de comprender los mecanismos que tienen lugar en cada electrodo.

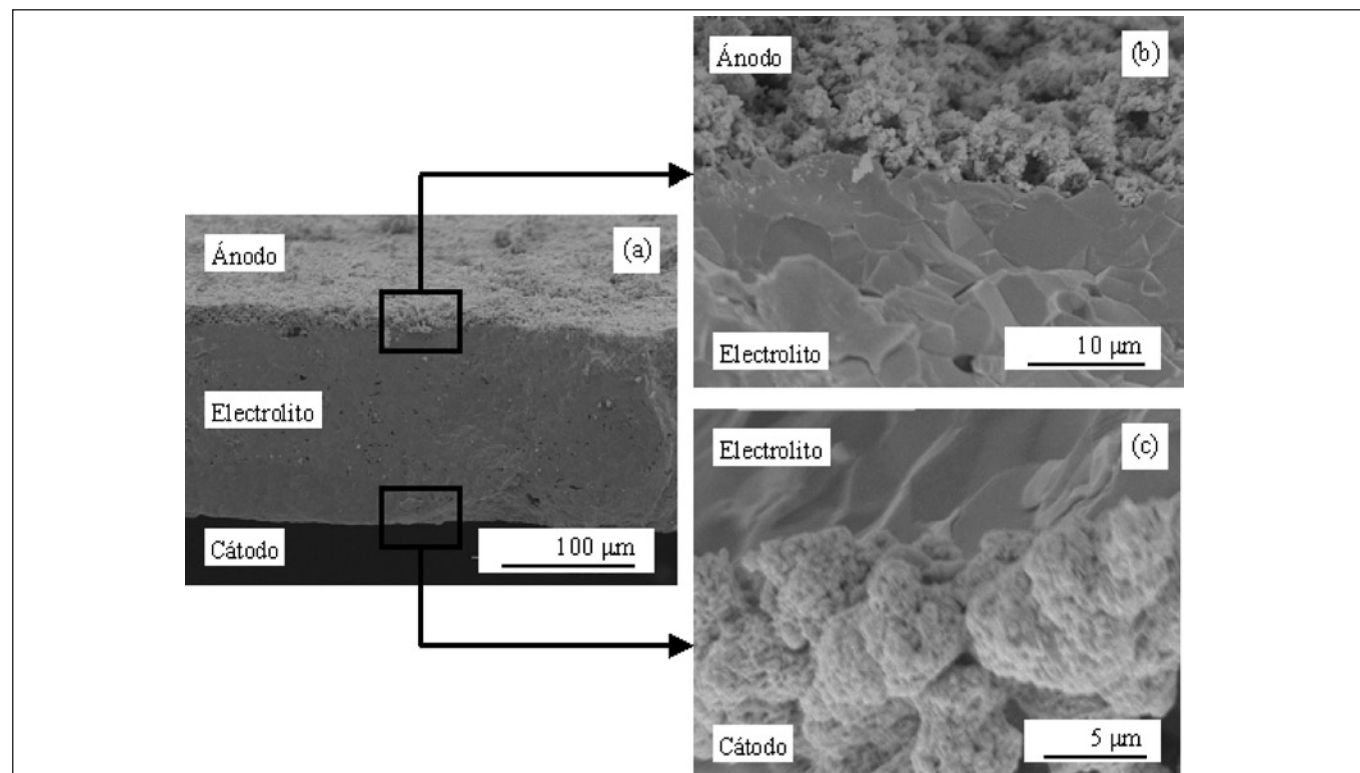


Figura 1. Micrografías de SEM correspondientes a una SOFC soportada sobre el electrolito de  $200 \mu\text{m}$  de espesor: a) celda vista de perfil, b) ánodo-electrolito y c) electrolito-cátodo.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Fabricación de la pila

En analogía a uno de nuestros trabajos precedentes (16), para la fabricación de monopilas soportadas sobre electrolitos de ceria dopada con gadolinia (GDC), se han preparado polvos de electrolito ( $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-y}$ ) mediante el método sol-gel del acetil-acetonato partiendo de:  $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1,5H_2O$  (Alfa Aesar, 99,9% pureza) y  $Gd(C_2H_3O_2)_3 \cdot xH_2O$  (Alfa Aesar, 99,9% pureza) como se describe en la referencia (17). Posteriormente, se ha añadido un 2% en peso de  $Co(C_2H_3O_2)_3$  para reducir la temperatura de sinterización del electrolito tal y como se detalla en un trabajo precedente (18). A continuación, se han preparado discos de GDC de 13 mm de diámetro y 0,3 mm de espesor mediante prensado uniaxial (3 Tn/cm<sup>2</sup>) y se han sinterizado a 1400°C (5h) en aire. El espesor y diámetro finales de los mismos ha sido de 200  $\mu m$  y 10 mm, respectivamente.

Posteriormente, se ha depositado el ánodo por serigrafía directamente sobre el electrolito densificado. Para ello se ha utilizado una tinta preparada con NiO (Aldrich, 2,2-3,0  $\mu m$  de tamaño de partícula) + 10% (en peso) de GDC dispersados en una resina comercial. Después, el ánodo en verde se ha tratado térmicamente, junto con el electrolito, a 900°C (5h) en una atmósfera reductora (Ar + 5% H<sub>2</sub>) para sinterizar y reducir el NiO del ánodo a Ni metálico (16).

El polvo de  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  usado como cátodo, se ha sintetizado por el método sol-gel de citratos partiendo de los diferentes cationes. Después, el cátodo se ha depositado por serigrafía, directamente sobre la otra cara densificada del electrolito de GDC, partiendo de una tinta de LSC ( $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ ) + 10% de GDC + 10% de Ag<sub>2</sub>O. Finalmente, la muestra (discos de ánodo-electrolito-cátodo) se ha tratado térmicamente a 900°C (10h) en una atmósfera inerte (Ar)

para sinterizar el cátodo, así como para mejorar los contactos electrolito-electrodos (16). Las superficies y espesores del ánodo y cátodo han sido de 30 mm<sup>2</sup> y 30  $\mu m$ , respectivamente.

En la Figura 1, se muestran diversas imágenes SEM correspondientes a la microestructura de una pila "post-mortem" (después de 3 ciclos de 8 h de operación). La elevada densificación del electrolito, la notable porosidad de los electrodos, así como la buena adhesión de ambos electrodos al electrolito son evidentes en las Figuras 1b y c.

### 2.2 Caracterización eléctrica de la pila

En primer lugar, los electrodos de la pila se han fijado a unos hilos de platino para hacer de conexiones eléctricas. Para conseguir unos contactos eléctricos óptimos entre los electrodos y los hilos de platino, se han pintado unos colectores de corriente sobre las superficies de los electrodos, usando tintas de Ni + 10% de GDC (en peso) para el ánodo, y LSC + 10% de GDC + 10% de Ag<sub>2</sub>O (en peso) para el cátodo. La tinta de Ni se ha preparado a partir de un polvo de Ni comercial con una pureza del 99,9% y 2,2-3,0  $\mu m$  de tamaño medio de partícula. Para mejorar el colector catódico se ha añadido Ag<sub>2</sub>O coloidal a la tinta de contacto del cátodo. La utilización de Ag<sub>2</sub>O sobre dicho electrodo en lugar de Pt se debe a que con el primero se evita el efecto catalítico introducido por el platino. Además, se ha fijado un termopar adicional de Pt-(Pt-10%Rh) conectado a un lector de temperatura, en el centro de la superficie del ánodo para determinar la temperatura real de la pila.

La pila así fabricada se ha caracterizado eléctricamente en configuración de una sola cámara, situándose en el interior de un reactor de cuarzo (tubo de 23 mm de diámetro interno) orientado horizontalmente, dónde se ha hecho circular una mezcla de nitrógeno y oxígeno con la composición del aire (80-20%, respectivamente) a diferentes velocidades de flujo (221-

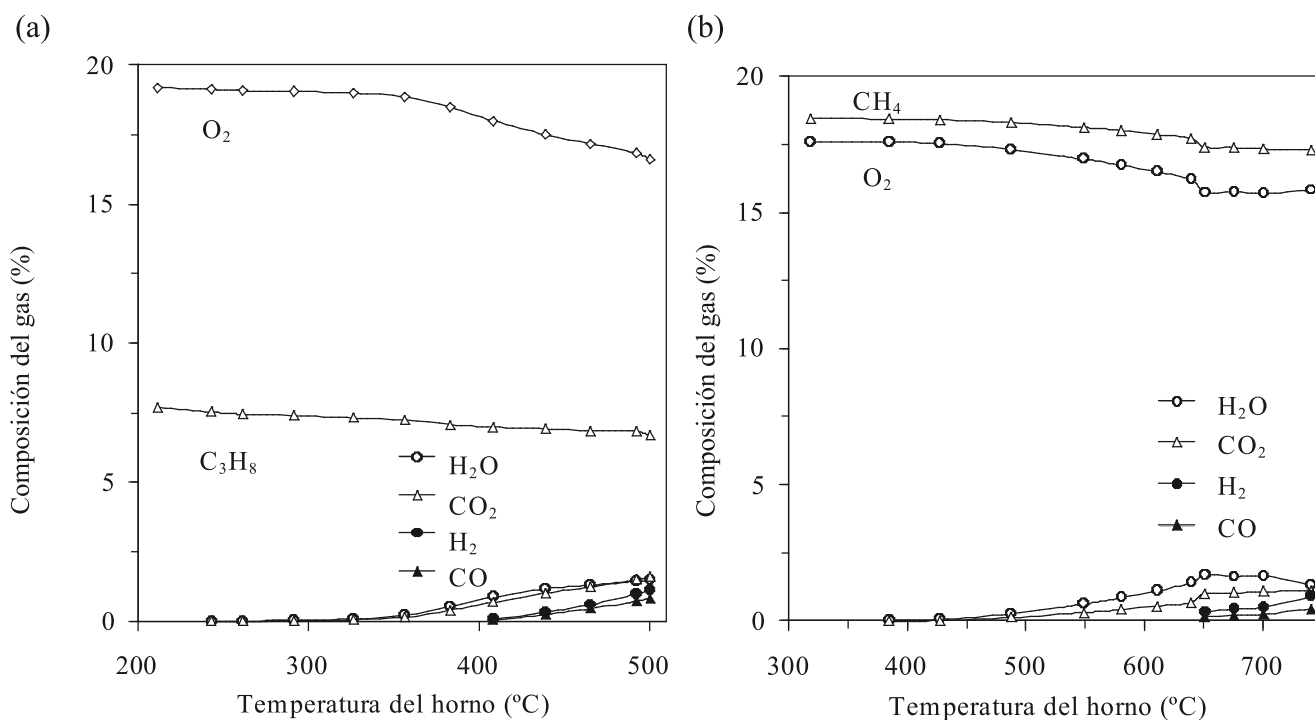


Figura 2. Análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor en función de la temperatura del horno cuando la pila opera con: a) 480 ml/min de propano y aire (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 0,4/1/3,8), y b) 540 ml/min de metano y aire (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1,1/1/3,8).

442 ml/min). La influencia de la velocidad del combustible sobre las medidas eléctricas se ha estudiado para caudales de propano de 0 a 50 ml/min y de 0 a 100 ml/min para el caso de metano. Se ha calentado el reactor de cuarzo mediante un horno tubular de resistencias eléctricas que está conectado a un controlador de temperaturas, el cual permite la realización de diversos programas de regulación de temperatura. Las pilas de combustible han sido operativas entre 400-640°C y 650-800°C con propano y metano, respectivamente.

La fuerza electromotriz de la pila se ha medido mediante un voltímetro Keithley 617 con una resistencia de entrada de 1014  $\Omega$ . El valor de la densidad de corriente se ha determinado midiendo la caída de voltaje con una resistencia auxiliar conocida. Las curvas I-V (intensidad de corriente-voltaje) se han determinado utilizando dos equipos: uno para medir la corriente (amperímetro) y otro para medir el voltaje con cargas variables conocidas (voltímetro).

### 2.3 Caracterización catalítica de los electrodos de la pila

La caracterización catalítica de los electrodos de las pilas fabricadas se ha realizado con 20 mg de LSC-GDC-Ag<sub>2</sub>O y 20 mg de Ni-GDC en polvo colocados en un crisol de oro, situados en el interior del mismo reactor en el que se caracterizaron eléctricamente las pilas. Los experimentos se llevaron a cabo para diferentes atmósferas de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>; N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, a presión atmosférica, mediante tres caudalímetros máscos para N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Los gases de salida se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Agilent 3000, equipado con detectores de conductividad térmica. Para conocer la temperatura del catalizador, se ha colocado un termopar de Pt-(Pt-10%Rh) acoplado a la muestra. Las actividades catalíticas de los hilos de Pt y del crisol de oro han sido negligibles debido a su pequeña superficie.

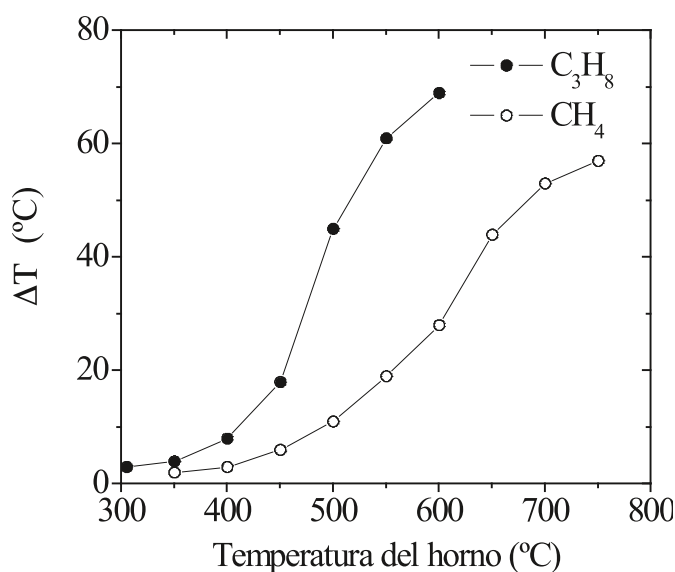


Figura 3. Diferencia de temperatura entre la pila y el horno en función de la temperatura del horno para 530 ml/min de metano y aire (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1/3,8), y 480 ml/min de propano y aire (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 0,4/1/3,8).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Comportamiento térmico de la SOFC

Cuando se comienza a calentar la pila dentro del reactor desde temperatura ambiente, lo primero que ocurre, entre 200 y 400°C, es la eliminación de la fracción orgánica correspondiente a los contactos que unen los electrodos con los hilos de platino de las conexiones eléctricas. Esto sucede mayoritariamente antes de alcanzar la temperatura a la cual empieza la oxidación total del propano para producir CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (~ 350°C).

Así, en la Figura 2a se representa el análisis cromatográfico de la mezcla de gases que se obtiene en la salida del reactor cuando la pila opera con propano. La temperatura de la pila es aproximadamente la misma que la del horno durante el calentamiento hasta que empieza la oxidación total del propano (~ 350°C) y aumentan las concentraciones de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (ver Figura 3).

A temperaturas superiores a 400°C, coincidiendo con la formación de H<sub>2</sub> y CO por la oxidación parcial del propano, aparece una fuerza electromotriz, una corriente eléctrica entre ambos electrodos, así como un aumento sensible de la temperatura de la pila. Entonces, la temperatura real de la pila puede superar a la del horno entre 70 y 80°C, dependiendo de las condiciones experimentales tales como el aislamiento del horno, la temperatura del reactor, la velocidad de flujo total y la composición de los gases. Al aumentar el flujo de propano se ha observado que la temperatura real de la pila se incrementa debido a que se activa la reacción de reformado del propano. Cuando la pila opera con metano en lugar de propano, se observan los mismos fenómenos, pero a mayores temperaturas (ver Figuras 2b y 3).

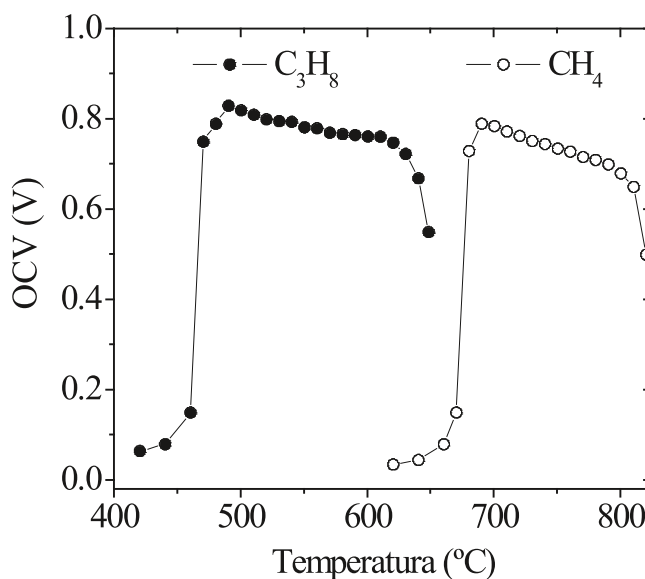


Figura 4. Voltaje en circuito abierto en función de la temperatura de la pila operando con mezclas de 530 ml/min de metano y aire (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1/3,8); y de 480 ml/min de propano y aire (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 0,4/1/3,8).



### 3.2 Efecto de las condiciones operacionales sobre las propiedades eléctricas

En la primera serie de experimentos, se ha estudiado el voltaje de circuito abierto (OCV) en función de la temperatura de la pila para cada combustible con unas relaciones de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1,0/1,0/3,8$  y  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,4/1,0/3,8$  constantes, utilizando unas velocidades de flujo totales de 530 ml/min y de 480 ml/min, respectivamente (ver **Figura 4**). En dicha figura se observa que, para ambos combustibles, la fuerza electromotriz disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura de la pila. Esta caída del OCV con la temperatura se atribuye al incremento tanto de la conductividad electrónica del electrolito (GDC) como de la oxidación del metano en el cátodo, lo cual provoca la disminución de la diferencia de presiones parciales de  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  entre los electrodos de la SOFCs. La diferencia más importante entre operar con uno u otro combustible se encuentra en el rango de temperaturas en el cual se obtiene un OCV relativamente elevado ( $\geq 0,7$  V), puesto que con propano es de 480 a 630°C, mientras que con metano es de 670 a 800°C. Este hecho está relacionado con las temperaturas a las que se reforma o se oxida cada hidrocarburo en el Ni-GDC. Esta diferencia de temperaturas depende de la energía de activación que se requiere para oxidar cada hidrocarburo en un determinado material que actúa como catalizador. Como el metano es una molécula más estable que el propano, se necesita mayor temperatura para oxidarlo. Otra diferencia entre ambos combustibles, se observa en los valores de los OCVs, los cuales son más elevados cuando se opera con propano: 0,85 V con  $\text{C}_3\text{H}_8$  y 0,80 V con  $\text{CH}_4$  de OCVs máximos. Probablemente, la substancial reducción del  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  en el electrolito a elevadas temperaturas, en las SOFCs alimentadas con  $\text{CH}_4$ , contribuye

a una mayor disminución del OCV con el incremento de la temperatura, puesto que ello genera una conductividad tipo n que convierte al electrolito en un conductor mixto (iónico-electrónico). Sin embargo, este hecho se minimiza en las pilas operadas con propano, puesto que el ión  $\text{Ce}^{4+}$  posee una elevada estabilidad por debajo de 600°C. Probablemente, también puede existir una segunda contribución debida a que los mecanismos de oxidación del propano y metano son distintos, aunque presenten similitudes, lo cual puede acabar afectando a la relación de presiones parciales de las diferentes especies en los electrodos para cada hidrocarburo.

En otra serie de experimentos, se ha estudiado el efecto de la relación  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  y  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  sobre la densidad de potencia máxima para unas velocidades de flujo de  $\text{O}_2$  (92 ml/min) y  $\text{N}_2$  (350 ml/min) constantes. Tal y como se muestra en la **Figura 5**, la densidad de potencia máxima se estabiliza para un amplio rango de velocidades de flujo de metano (90-110 ml/min;  $P(\text{CH}_4)/P(\text{O}_2) = 1,0-1,2$ ) y propano (43-55 ml/min;  $P(\text{C}_3\text{H}_8)/P(\text{O}_2) = 0,45-0,60$ ). Este comportamiento es distinto al que presentan las SOFCs soportadas sobre el ánodo, ya que en las últimas el rango óptimo de velocidad de flujo de propano aparece en una ventana muy estrecha (12,13). Probablemente, se deba al diferente espesor y porosidad del ánodo entre ambos diseños de celda. Cuando el espesor del ánodo es pequeño, caso de la pila soportada sobre el electrolito, entonces disminuye la dependencia con la presión parcial del combustible, puesto que se minimizan los efectos difusivos en dicho electrodo.

Por otra parte, se ha estudiado la influencia de la velocidad del flujo total (aire sintético + combustible) sobre la temperatura y las propiedades eléctricas de la pila para una temperatura constante del horno. Al aumentar el caudal total se ha incrementado tanto la temperatura de la pila como la

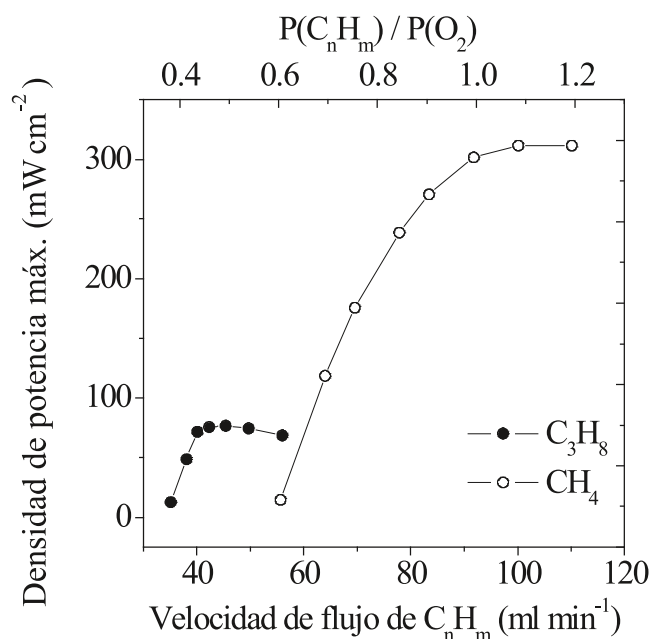


Figura 5. Densidad de potencia máxima de la pila en función de la velocidad de flujo del hidrocarburo y de la relación de presiones parciales de hidrocarburo y oxígeno, para unas velocidades de flujo de oxígeno (92 ml/min) y nitrógeno (350 ml/min) constantes y a unas temperaturas de horno de 580°C y 745°C con propano y metano, respectivamente.

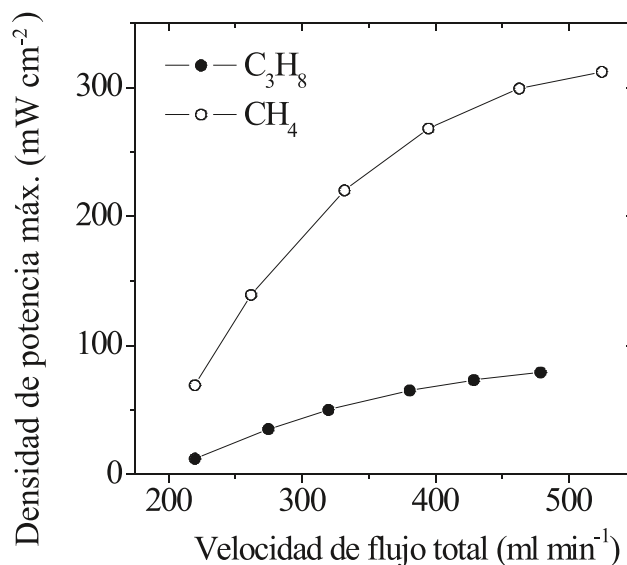


Figura 6. Densidad de potencia máxima en función de la velocidad de flujo total de la pila para unas relaciones constantes de:  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/1/3,8$  a una temperatura de horno de 580°C ( $T_{\text{pila}} = 622-640^\circ\text{C}$ ); y de  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,4/1/3,8$  a una temperatura de horno de 745°C ( $T_{\text{pila}} = 780-795^\circ\text{C}$ ).

fracción de hidrocarburo que se ha reformado. También se ha observado el aumento de la densidad de corriente así como la densidad de potencia en función de la velocidad de flujo total (ver **Figura 6**). Este hecho se atribuye a que el incremento de la velocidad de flujo total disminuye el grosor de la capa de difusión de los reactivos y productos adsorbidos sobre la superficie del ánodo. Ello genera un aumento de la cantidad de combustible reformado y de la temperatura de la pila, los cuales producen un incremento del  $H_2$  y  $CO$  disponibles para reaccionar con el anión  $O^{2-}$ , proveniente del electrolito, así como un aumento de la conductividad iónica del electrolito, respectivamente.

### 3.3 Rendimiento: curvas I-V

En la **Figura 7**, se representan las curvas de descarga (I-V) y densidad de potencia en función de la densidad de corriente operando con propano a  $640^\circ C$ , para una relación de  $C_3H_8/O_2/N_2 = 0,4/1,0/3,8$  y 480 ml/min de velocidad de flujo total; y con metano a  $720$  y  $795^\circ C$ , para una relación de  $CH_4/O_2/N_2 = 1,0/1,0/3,8$  y 540 ml/min de velocidad de flujo total. En dicha figura, se observa que la SOFC que opera con metano alcanza una densidad de potencia máxima de  $315 \text{ mW/cm}^2$  (a  $795^\circ C$ ) para una densidad de corriente de  $900 \text{ mA/cm}^2$ , los cuales son valores del mismo orden que los obtenidos por otros autores en unas condiciones experimentales similares (19,20). Cuando se opera a temperaturas menores, tanto con propano como con metano, el rendimiento disminuye exponencialmente con la temperatura, ya que el decrecimiento de ésta produce la disminución de la conductividad iónica del electrolito, así como de las actividades catalíticas de los electrodos (reducción del oxígeno en el cátodo y reformado del hidrocarburo en el ánodo).

En estas curvas I-V también se observa que la densidad de corriente disminuye linealmente con el voltaje, los picos de densidad de potencia son simétricos, apareciendo los máximos de éstos a la mitad del valor de la densidad de

corriente máxima. Este comportamiento es característico de las pilas soportadas sobre el electrolito, en las cuales el espesor del electrolito limita el rendimiento global por su resistencia óhmica relativamente elevada. Por esta razón, se minimizan los problemas de difusión de los gases en los electrodos más delgados, los cuales suelen aparecer a elevadas densidades de corriente produciendo caídas bruscas tanto del voltaje como del rendimiento.

También, se apreció que la SOFC preparada mostraba las mismas propiedades eléctricas después de 3 ciclos de operación de 8 horas (24h de funcionamiento). Ambos electrodos, tanto el Ni-GDC como el LSC-GDC- $Ag_2O$ , presentaron un comportamiento estable bajo estas condiciones experimentales.

### 3.4 Actividad catalítica de los electrodos

El estudio de las actividades catalíticas de los electrodos es necesario para entender los mecanismos de reacción que tienen lugar en cada electrodo de este tipo de SOFC operada con mezclas de hidrocarburos diluidos en aire. Por esta razón, se han determinado las conversiones de metano y propano hacia la oxidación de los mismos, empleando 20 mg de Ni-GDC (ánodo) y 20 mg LSC-GDC- $Ag_2O$  (cátodo), en polvo y en cantidades similares a las utilizadas en los electrodos de la monopila fabricada (ver **Figura 8**). Se observa que las conversiones obtenidas para el LSC-GDC- $Ag_2O$ , en gran parte del rango de temperaturas estudiado, tanto en metano ( $700-850^\circ C$ ) como en propano ( $500-650^\circ C$ ), son ampliamente inferiores en comparación con los valores obtenidos para el Ni-GDC. Por tanto, existe un desfase térmico entre el material usado como ánodo y cátodo para la obtención de una misma determinada conversión de hidrocarburo, presentando el LSC-GDC- $Ag_2O$  un retraso térmico de  $\sim 100^\circ C$  respecto al Ni-GDC. En este último material empleado como ánodo, la generación de  $H_2$  y  $CO$  comienza a  $490$  y  $720^\circ C$  con propano y metano, respectivamente (ver **Figura 9**). A temperaturas

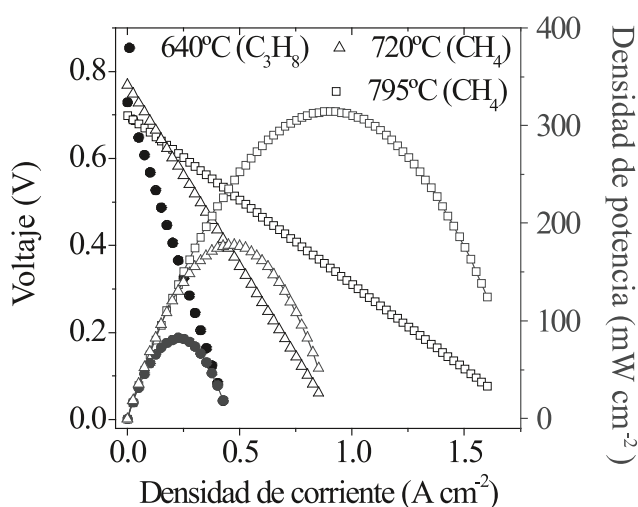


Figura 7. Voltaje y densidad de potencia en función de la densidad de corriente de la SOFC para 530 ml/min de metano y aire ( $CH_4/O_2/N_2 = 1/1/3,8$ ), y 480 ml/min de propano y aire ( $C_3H_8/O_2/N_2 = 0,4/1/3,8$ ).

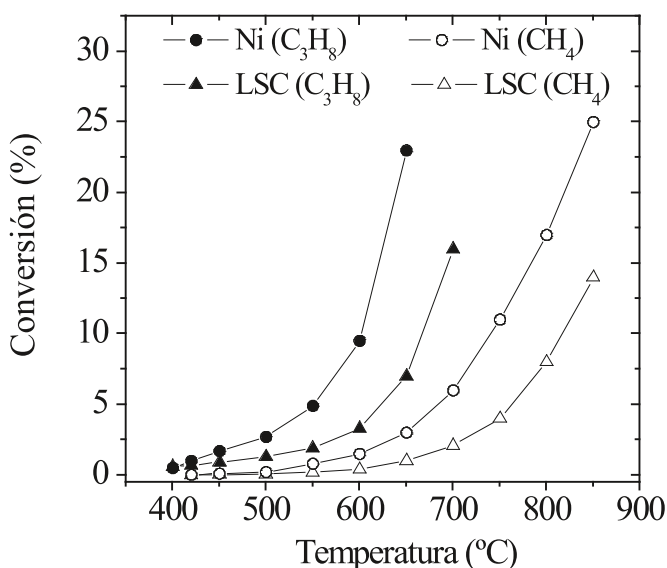


Figura 8. Conversión de metano y propano correspondientes a 20 mg de Ni-GDC y 20 mg de LSC-GDC- $Ag_2O$ , en función de la temperatura a 530 ml/min de metano y aire ( $CH_4/O_2/N_2 = 1/1/3,8$ ), y 480 ml/min de propano y aire ( $C_3H_8/O_2/N_2 = 0,4/1/3,8$ ).

superiores, se aprecia que la producción de  $H_2$  y  $CO$  aumenta de manera drástica con el incremento de la temperatura. Este aumento progresivo de ambos productos de reacción, el cual se ha observado a mayor temperatura para el LSC-GDC- $Ag_2O$ , se atribuye a un cambio de mecanismo de reacción debido a la reducción del Ni y del LSC, respectivamente. Entonces, se pasa de la oxidación total del hidrocarburo, generando solamente  $H_2O$  y  $CO_2$ , a la oxidación parcial del metano y propano, para producir cantidades similares de  $H_2$  y  $H_2O$ , y  $CO_2$  y  $CO$ , respectivamente. Esto sucede por encima de una determinada temperatura, dependiendo de la actividad catalítica que tiene cada electrodo. En el caso del cátodo, cuando la temperatura es muy elevada ( $>900^\circ C$ ), las condiciones fuertemente reductoras del reactor descomponen el LSC produciendo Co metálico que es un buen catalizador de hidrogenación.

Por otra parte, en las medidas de las propiedades eléctricas de la SOFC, se ha observado que la pila genera el voltaje de circuito abierto (OCV) a una temperatura cercana a la del comienzo de la producción de  $H_2$  y  $CO$  por la misma SOFC (ver Figura 9). Por tanto, se deduce que la formación de  $H_2$  y  $CO$  en el ánodo de Ni-GDC, la cual coincide con la disminución brusca de las presiones parciales de  $CH_4$  y  $O_2$ , genera el OCV en la SOFC. En la Figura 10, se muestra la concentración de  $H_2$  en el gas de salida del reactor en función de la temperatura, cuando se analizan 20 mg de Ni-GDC en polvo y una pila de combustible en configuración de una sola cámara. Se observa que en la pila de combustible, el  $H_2$  aparece a una temperatura inferior ( $685^\circ C$  con metano) respecto a la del Ni-GDC aislado trabajando con metano a  $720^\circ C$ . Operando con propano, se ha apreciado un fenómeno similar, 470 y  $498^\circ C$  en pila y polvo aislado, respectivamente. Así pues, se concluye la existencia de un efecto electrocatalítico en las pilas de combustible, ya que la misma cantidad de catalizador en el ánodo de la pila produce una mayor cantidad de  $H_2$  que en el polvo aislado.

Un incremento de la temperatura, en el Ni-GDC aislado y en la pila produce un aumento del  $H_2$  generado. Sin

embargo, en la pila se registra una disminución progresiva del OCV, a partir de  $500^\circ C$  con propano y  $700^\circ C$  con metano (ver Figura 9). Este hecho se atribuye principalmente a que la subida de la temperatura de la pila disminuye la diferencia de las presiones parciales de  $O_2$  entre los electrodos. Cuando el ánodo genera  $H_2$  y se sigue aumentando la temperatura, las presiones parciales de  $CH_4$  y  $O_2$  disminuyen en mayor proporción en el cátodo que en el ánodo. Por otra parte, la reducción progresiva de una fracción de  $Ce^{+4}$  a  $Ce^{+3}$  con la temperatura da lugar a un aumento de la conductividad electrónica del electrolito, la cual contribuye a una caída mayor del OCV cuando se opera con metano. A temperaturas superiores a  $850^\circ C$ , el OCV cae rápidamente hasta 0, debido a que entonces el LSC-GDC- $Ag_2O$  actúa como catalizador activo de la oxidación parcial del metano, produciendo unas cantidades de productos ( $CO$  y  $H_2$ ) similares a las del ánodo, y por tanto, la diferencia de presiones parciales de  $CH_4$  y  $O_2$  entre ambos electrodos se anula. Por tanto, existe una ventana de temperaturas en la cual la pila de combustible de una sola cámara es operativa. Los límites térmicos de dicha ventana de trabajo dependen de la actividad catalítica de cada electrodo hacia la oxidación parcial del hidrocarburo, y por tanto, de la capacidad de producir  $H_2$  y  $CO$  por los mismos.

#### 4. CONCLUSIONES

Las pilas soportadas sobre el electrolito operadas en atmósferas de metano-aire son una alternativa prometedora de SOFCs de temperatura intermedia ( $650-800^\circ C$ ), puesto que presentan unas densidades de potencia sensiblemente más elevadas que las mismas trabajando con propano-aire. Debido a la exotermicidad de la oxidación de los hidrocarburos (metano y propano) en el ánodo, hay una considerable diferencia entre la temperatura del horno y de la pila. El calor generado por la reacción de reformado puede ayudar a mantener las condiciones operacionales de la pila.

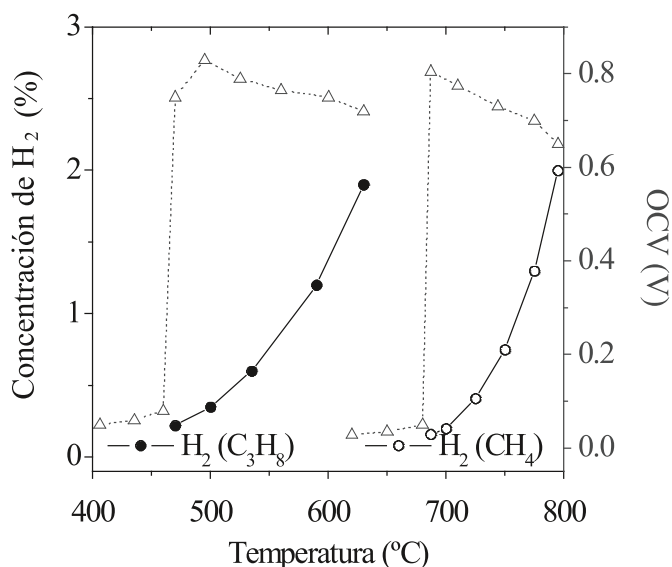


Figura 9. Composición de  $H_2$  (en el gas de salida del reactor) y voltaje en circuito abierto (OCV) en función de la temperatura de la pila para 530 ml/min de metano y aire ( $CH_4/O_2/N_2 = 1,0/1/3,8$ ), y 480 ml/min de propano y aire ( $C_3H_8/O_2/N_2 = 0,4/1/3,8$ ).

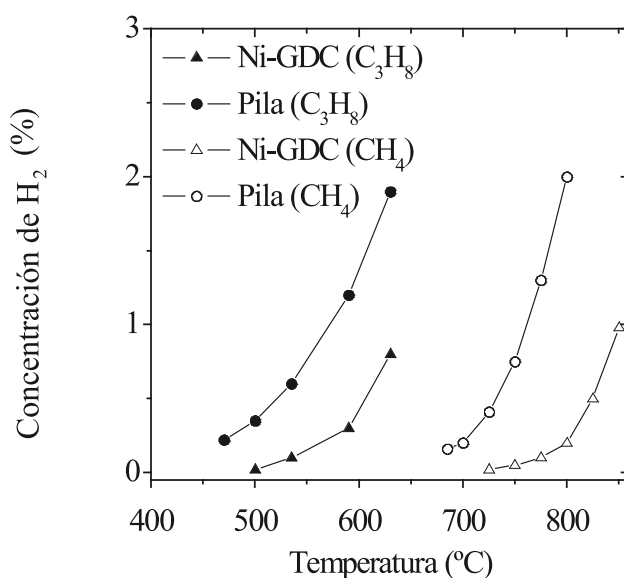


Figura 10. Composición de  $H_2$  (en el gas de salida del reactor) producido por la pila con 20 mg de Ni-GDC como ánodo y por 20 mg de Ni-GDC en polvo, para 530 ml/min de metano y aire ( $CH_4/O_2/N_2 = 1,0/1/3,8$ ), y 480 ml/min de propano y aire ( $C_3H_8/O_2/N_2 = 0,4/1/3,8$ ). Las temperaturas corresponden en ambos casos a las temperaturas de la pila y del polvo.

Las propiedades eléctricas y la temperatura óptima de operación de la pila dependen fuertemente de las actividades catalíticas de los electrodos hacia la oxidación del hidrocarburo. Así, la densidad de potencia está limitada a temperaturas bajas por la pobre actividad catalítica del Ni (ánodo) hacia la reacción de oxidación parcial del combustible para generar  $H_2$  y CO. Mientras que a temperaturas altas, el rendimiento está limitado por la elevada conductividad electrónica del electrolito (GDC) y la reacción parásita de oxidación del metano en el cátodo. Las condiciones operacionales tienen un fuerte efecto sobre la densidad de potencia, ya que ésta se incrementa con el aumento de la velocidad de flujo total y la relación  $P(\text{hidrocarburo})/P(O_2)$  hasta un determinado valor, puesto que una vez se supera dicha relación el rendimiento se mantiene constante.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación bajo los proyectos de plan nacional: MAT2003-04556, MAT2006-11080-C02-02, MAT2006-12904-C02-01, MAT2007-66403-C02-01, MAT2008-06785-C02-01, CSD2007-00041 y XarMAE (Xarxa de Referència en Materials Avançats per a l'Energia, Generalitat de Catalunya).

## BIBLIOGRAFIA

- W. van Gool. "Possible use of surface migration in fuel cells and heterogeneous catalysis". *Philips Res. Repts.* 20, 81-93 (1965).
- G.A. Louis, J.M. Lee, D.L. Maricle, J.C. Trociola. "Solid electrolyte electrochemical cell". US Patent 4248941 (1981).
- C.K. Dyer. "A novel thin-film electrochemical device for energy conversion". *Nature* 343, 547-548 (1990).
- P. Moseley, D. Williams. "Mixed reactant fuel cells with flow through porous electrodes". *Nature* 346, 23 (1990).
- T. Hibino, H. Iwahara. "Simplification of solid oxide fuel cell system using partial oxidation of methane". *Chem. Lett.* 7, 1131-1134 (1993).
- I. Riess, P.J. van der Put, J. Schoonmarm. "Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air". *Solid State Ionics* 82, 1-4 (1995).
- T. Hibino, T. Hashimoto, T. Inoue, J.I. Tokuno, S.I. Yoshida, M. Sano. "A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures". *Science* 288(5473), 2031-2033 (2000).
- Z. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Z. Zhanand, S.A. Barnett. "A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density". *Nature* 435(7043), 795-798 (2005).
- Z. Shao, C. Kwak, S. M. Haile. "Anode-supported thin-film fuel cells operated in a single chamber". *Solid State Ionics* 175, 39-46 (2004).
- Z. Shao, J. Mederos, W. C. Chueh, S.M. Haile. "High power-density single-chamber fuel cells operated on methane". *J. Power Sources* 162, 589-596 (2006).
- M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino. "Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review". *Solid State Ionics* 177, 3351-3359 (2007).
- S. Piñol, M. Morales, F. Espiell. "Low temperature anode-supported solid oxide fuel cells based on gadolinium doped ceria electrolytes". *J. Power Sources* 169, 2-8 (2007).
- M. Morales, S. Piñol, F. Espiell. "Pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo y basadas en electrolitos de ceria dopada con gadolinia". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 47(6), 319-326 (2008).
- K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai. "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells". *Solid State Ionics* 52(1-3), 165-172 (1992).
- B.C.H. Steele. "Appraisal of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C". *Solid State Ionics* 129(1-4), 95-110 (2000).
- M. Morales, S. Piñol, M. Segarra. "Intermediate temperature single-chamber methane fed SOFC based on Gd doped ceria electrolyte and  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-1}$  as cathode". *Journal of Power Sources* 194, 961-966 (2009).
- D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol and J.R. Frade. "Grain boundary conductivity of  $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-x}$  ceramics (Ln=Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping". *Electrochim. Acta*, 51, 28, 6463-6469 (2006).
- S. Piñol. "Stable single-chamber solid oxide fuel cells based on doped ceria electrolytes and  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  as a new cathode". *Fuel Cells Science and Technology*, 3, 4, 434-437 (2006).
- T.W. Napporn, X. Jacques-Bédard, F. Morin and M. Meunier. "Operating conditions of single-chamber SOFC". *J. Electrochem. Soc.* 151, A2088 (2004).
- X. Jacques-Bédard, T.W. Napporn, R. Roberge and M. Meunier. "Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions". *J. Power Sources* 153, 108-113 (2006).

Recibido: 30-6-09

Aceptado: 30-11-09

